

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008541780

WPI Acc No: 1991-045843/199107

XRAM Acc No: C91-019416

XRPX Acc No: N91-035706

Resin for electrophotographic toners with improved fixing properties -  
comprises metallated vinyl copolymer resin contg. carboxyl gps. and vinyl  
copolymer resin contg. glycidyl gps.

Patent Assignee: SEKISUI KAGAKU KOGYO KK (SEKI ); MATSUNAGA T (MATS-I)

Inventor: KOSAKA Y; MATSUNAGA T; OKUDO M; SUZUKI T; TANAKA S; MATSUNAGA T

Number of Countries: 006 Number of Patents: 016

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 412712	A	19910213	EP 90308444	A	19900731	199107 B
CA 2022283	A	19910201				199116
JP 3063661	A	19910319	JP 89199549	A	19890731	199117
JP 3063662	A	19910319	JP 89199550	A	19890731	199117
JP 3063663	A	19910319	JP 89199551	A	19890731	199117
JP 3118552	A	19910521	JP 89255819	A	19890930	199126
JP 3197969	A	19910829	JP 89340467	A	19891226	199141
US 5262265	A	19931116	US 90559286	A	19900730	199347
			US 932101	A	19930108	
EP 412712	B1	19950628	EP 90308444	A	19900731	199530
DE 69020455	E	19950803	DE 620455	A	19900731	199536
			EP 90308444	A	19900731	
US 5492787	A	19960220	US 90559286	A	19900730	199613
			US 932101	A	19930108	
			US 93101785	A	19930803	
			US 95384806	A	19950206	
JP 2510291	B2	19960626	JP 89199551	A	19890731	199630
CA 2022283	C	19960730	CA 2022283	A	19900730	199641
JP 2578218	B2	19970205	JP 89255819	A	19890930	199710
JP 2578230	B2	19970205	JP 89340467	A	19891226	199710
JP 2770991	B2	19980702	JP 89199549	A	19890731	199831

Priority Applications (No Type Date): JP 89340467 A 19891226; JP 89199549 A  
19890731; JP 89199550 A 19890731; JP 89199551 A 19890731; JP 89255819 A  
19890930; JP 89100551 A 19890731

Cited Patents: 3.Jnl.Ref; DE 3806595; JP 1044953; JP 1145662; JP 62194260;  
US 4426433

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 412712	A		24		
					Designated States (Regional): DE FR GB
US 5262265	A		14	G03G-009/08	Cont of application US 90559286
EP 412712	B1 E		25	G03G-009/087	
					Designated States (Regional): DE FR GB
DE 69020455	E			G03G-009/087	Based on patent EP 412712
US 5492787	A		13	C08L-033/02	Cont of application US 90559286
					Div ex application US 932101
					Cont of application US 93101785
					Div ex patent US 5262265
JP 2510291	B2		7	G03G-009/087	Previous Publ. patent JP 3063663
JP 2578218	B2		8	G03G-009/087	Previous Publ. patent JP 3118552
JP 2578230	B2		6	G03G-009/087	Previous Publ. patent JP 3197969

JP 2770991 B2 6 G03G-009/087 Previous Publ. patent JP 3063661  
CA 2022283 C G03G-009/087

Abstract (Basic): EP 412712 A

A resin compsn. for toners comprises a resin (I) contg. carboxyl gps. and a resin (II) contg. glycidyl or beta-methylglycidyl gps. (I) is obtd. by a reaction between a multivalent metal cpd. and copolymer (a), copolymer (a) being obtd. from a styrene type monomer, a (meth)acrylic ester monomer and a vinyl type monomer contg. carboxyl gps. (II) is copolymer (b) obtd. from a vinyl type monomer contg. glycidyl or beta-methylglycidyl gps. and another vinyl type monomer.

USE/ADVANTAGE - Provides a resin compsn. for toners used in the development of electrostatic images in electrophotographic imaging processes. The toners posses excellent offset resistance characteristics over a wide range of fixing temps., and have, in addn. excellent fixation and blocking resistance, and are greatly improved with respect to roller fouling. The toners are able to stably retain electrical charges, permit the formation of sharp images without fog and are suitable for use in electronic copying machines employing hot roller fixing processes at both high and low roller speeds. (24pp Dwg.No.0/0)

Abstract (Equivalent): EP 412712 B

A resin compsn. for toners which comprises as principal components, a resin (A) containing carboxyl groups and a resin (B) containing glycidyl or beta-methylglycidyl groups., wherein said resin (A) is obtainable by a reaction between a multivalent metal compound (m) and copolymer alpha, said copolymer alpha, being obtainable from a styrene type monomer (a), a (meth)acrylic ester monomer (b), and a vinyl type monomer (c) containing carboxyl groups, and said resin (B) is copolymer beta obtainable from a vinyl type monomer (d) containing glycidyl or beta-methylglycidyl groups and another vinyl type monomer (e).

(Dwg.0/0)

Abstract (Equivalent): US 5262265 A

Electrostatic images are developed by a hot roller fixing process using a toner contg. a resin compsns. consisting of (A) 100 pts. wt. resin contg. COOH obtd. by reacting (a) a multivalent metal cpd. being an acetate or an oxide of an alkaline earth or gp. 2b metal and (b) a copolymer obtd. from styrene, (meth)acrylic ester and a vinyl monomer contg. COOH and (B) 1-50 pts. wt. resin contg. (beta-Me)glycidyl and d) up to 100 wt.% of another vinyl monomer. The melt flow rate of both resins is at least 0.1g/10 min (150 deg. C, 1,200g load).

The glass transition temp. of both resins is pref. at least 40 deg. C. The mol. wt. of resin (A) is 50,000-500,000 and of resin (B) 10,000-500,000.

ADVANTAGE - The toner has good offset resistance, esp. over a wide range of temp., good fixation property and good blocking resistance. (Dwg.0/0)

US5492787 A toner used in the development of electrostatic images comprising a resin composition which provides reduced roller fouling and improved offset resistance characteristics, which composition comprises, a resin (A) containing carboxyl groups and a resin (B) containing glycidyl or beta-methylglycidyl groups,

wherein said resin (A) is obtained by a reaction between a multivalent metal compound (m) and copolymer alpha, said multivalent metal compound (m) is at least one selected from the group consisting of an acetate alkaline earth metal, an oxide of an alkaline earth metal, an acetate of a Group IIb metal and an oxide of a Group IIb

metal, and said copolymer alpha being obtained from a styrene monomer (a), a (meth)acrylic ester monomer (b), and vinyl monomer (c) containing carboxyl groups, and

said resin (B) is copolymer beta obtained from a vinyl monomer (d) containing glycidyl or beta-methyl-glycidyl groups and another vinyl monomer (e), said resin (B) contained in an amount in the range of 1-50 parts by weight for every 100 parts by weight of said resin (A).



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-63662

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)3月19日

G 03 G 9/087

7144-2H

G 03 G 9/08

3 2 5

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 トナー用樹脂組成物及びトナー

⑯ 特 願 平1-199550

⑰ 出 願 平1(1989)7月31日

⑱ 発 明 者 松 永 隆 善 滋賀県大津市野郷原1丁目18番60号

⑲ 発 明 者 奥 戸 正 純 滋賀県甲賀郡水口町大字泉1259番地

⑳ 発 明 者 鈴 木 卓 夫 滋賀県甲賀郡水口町大字泉1259番地

㉑ 出 願 人 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

明 細 書

発明の名称

トナー用樹脂組成物及びトナー

特許請求の範囲

1. スチレン系単量体成分(a)と(メタ)アクリル酸エステル系単量体成分(b)とカルボキシ基を有するビニル系単量体成分(c)とからなり単量体成分(c)の含有率が1~20重量%の共重合体に、上記単量体成分(c)に対するモル比が0.1~1の多価金属化合物を反応させて得られる残存カルボキシ基を有する樹脂(A)、

グリシジル基又はβ-メチルグリシジル基を有するビニル系単量体成分(d)とその他のビニル系単量体成分(e)とからなり前記単量体成分(c)に対する単量体成分(d)のモル比が0.1~10の共重合体からなる樹脂(B)、

上記樹脂(A)と樹脂(B)とを、主要樹脂成分として含有する組成物であって、該組成物のガラス転移点40℃以上であることを特徴とするトナー用樹脂組成物。

2. 請求項1記載のトナー用樹脂組成物を含有することを特徴とするトナー。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、電子写真等において、静電荷像の現像に使用するトナー用樹脂組成物及びこの樹脂組成物を用いたトナーに関する。

(従来の技術)

電子写真等において、静電荷像を現像する方法として、乾式現像方式が多用されている。この乾式現像方式では、樹脂にカーボンブラック等の着色剤を分散含有させたトナーと呼ばれる摩擦帯電性の微粉末現像剤が用いられる。

通常、摩擦によって帯電したトナーは、電気的引力により感光体上の静電潜像に付着してトナー像が形成され、次いでこのトナー像が用紙上に転写され、トナーに対して離型性を有する加熱ローラーで定着される。

このようなトナーには、定着温度範囲が広く、耐オフセット性(加熱ローラーその他クリーニ

ングローラーにトナーが付着しないこと)、定着性(トナーが用紙に強固に付着すること)、耐ブロッキング性(トナー粒子が凝集しないこと)等の諸性能が要求される。

従来、この種のトナー用樹脂組成物及びトナーとして、カルボキシル基を有する重合体と多価金属化合物とを反応させてなる金属イオン架橋樹脂を用いることが提案されている(特開昭57-178250号公報及び特開昭61-110155号公報参照)。

(発明が解決しようとする課題)

かかる従来のトナー用樹脂組成物及びトナーは、上記した諸性能が比較的良好であるが、特に広い定着温度範囲での耐オフセット性がまだ不充分である。

本発明は、上記の問題を解決するものであり、その目的とするところは、広い定着温度範囲での耐オフセット性に優れ、しかも良好な定着性や耐ブロッキング性を有するトナー用樹脂組成物及びトナーを提供することにある。

-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロロスチレン、3,4-ジクロロスチレン等が挙げられる。これ等の中でもスチレンが好ましい。

また、(メタ)アクリル酸エステル系単量体成分(b)となる単量体としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル

(課題を解決するための手段)

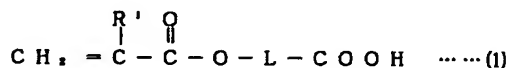
本発明のトナー用樹脂組成物は、スチレン系単量体成分(a)と(メタ)アクリル酸エステル系単量体成分(b)とカルボキシル基を有するビニル系単量体成分(c)とからなり単量体成分(c)の含有率が1~20重量%の共重合体に、上記単量体成分(c)に対するモル比が0.1~1の多価金属化合物を反応させて得られる残存カルボキシル基を有する樹脂(A)と、グリシジル基又は $\beta$ -メチルグリシジル基を有するビニル系単量体成分(d)とその他のビニル系単量体成分(e)とからなり前記単量体成分(c)に対する単量体成分(d)のモル比が0.1~10の共重合体からなる樹脂(B)とを、主要樹脂成分として含有する組成物であって、該組成物のガラス転移点が40℃以上であることを特徴とする。

また、本発明のトナーは、上記トナー用樹脂組成物を含有することを特徴とする。

本発明において、樹脂(A)のスチレン系単量体成分(a)となる単量体としては、スチレン、o-

ル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチル、 $\alpha$ -クロロアクリル酸メチル等が挙げられる。これ等の中でもメタアクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルが好ましい。

また、カルボキシル基を有するビニル系単量体成分(c)となる単量体としては、(メタ)アクリル酸、 $\alpha$ -エチルアクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、 $\beta$ -メチルクロトン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、及び、下記の一般式で示される半エステル化合物等が挙げられる。



(ただし、(1)式中、Lは分子鎖中にエステル結合を有する炭素数3以上の2価の結合基を表し、R'は水素原子又はメチル基を表す。)

上記の半エステル化合物は、水酸基を有する(メタ)アクリル酸の誘導体と、琥珀酸、マロン酸、グルタル酸等の脂肪族ジカルボン酸もし

くはフタル酸等の芳香族ジカルボン酸とのエステル化反応によって得られる。なお、上記ジカルボン酸は、ハロゲン原子、低級アルキル基、アルコキシ基等によって水素原子が置換されていてもよい。また、酸無水物であってもよい。

このような半エステル化合物としては、琥珀酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル、琥珀酸モノ(メタ)アクリロイルオキシプロピルエステル、グルタル酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル、フタル酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル、フタル酸モノ(メタ)アクリロイルオキシプロピルエステル等が挙げられる。

また、多価金属化合物の金属としては、Cu、Ag、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Al、Ti、Ge、Sn、V、Cr、Mo、Mn、Fe、Co、Ni等が挙げられる。これ等の金属の中でも、アルカリ土類金属及び亜鉛族金属が好ましく、特にMg及びZnが好ましい。

は2～10重量%となるように共重合するのが好ましい。

スチレン系単量体成分(a)の含有量が40重量%よりも少なくなると、トナーの粉碎性が悪化することがある。また、(メタ)アクリル酸エステル系単量体成分(b)の含有量が4重量%よりも少なくなると、トナーの定着性が悪化することがある。また、カルボキシ基を有するビニル系単量体成分(c)の含有量が1重量%よりも少なくなると、多価金属化合物及び樹脂(B)との反応が不充分で、トナーの耐オフセット性の改善効果が発現しないことがある。一方、上記単量体成分(c)の含有量が20重量%よりも多くなると、トナーの環境依存性が悪化すること(例えば、高温高湿下での帯電安定性や耐ブロッキング性の低下など)がある。

上記共重合体に多価金属化合物を反応させるには、好ましくは共重合体を溶液重合させた後、必要に応じて有機溶剤中に分散させた多価金属化合物を系内に投入し、適当な温度で反応を行

これ等の多価金属化合物としては、弗化物、塩化物、塩素酸塩、臭化物、沃化物、酸化物、水酸化物、硫化物、亜硫酸塩、硫酸塩、セレン化物、テルル化物、窒化物、硝酸塩、燐化物、ホスフィン酸塩、燐酸塩、炭酸塩、オルト珪酸塩、酢酸塩、修酸塩、メチル化物やエチル化物などの低級アルキル金属化合物等が挙げられる。これ等の中でも、酢酸塩及び酸化物が好ましい。

樹脂(A)において、スチレン系単量体成分(a)と(メタ)アクリル酸エステル系単量体成分(b)とカルボキシ基を有するビニル系単量体成分(c)とからなる共重合体は、溶液重合、懸濁重合、乳化重合及び塊状重合など従来公知の一段階の重合方法又は二段階の重合方法により得ることができる。この場合、スチレン系単量体成分(a)の含有量が40～95重量%、好ましくは60～90重量%、(メタ)アクリル酸エステル系単量体成分(b)の含有量が4～40重量%、好ましくは10～40重量%、カルボキシ基を有するビニル系単量体成分(c)の含有量が1～20重量%、好ましく

う。そして、その後溶剤を留去し樹脂(A)を製造する。場合によっては、共重合体の重合反応を開始する前に多価金属化合物を有機溶剤とともに系内に分散させておいてもよい。また、共重合体を溶液重合させた後溶剤を留去して得られた共重合体に多価金属化合物を混合し、ロールミル、ニーダー、押出機等を用いて適当な温度で熔融混練して樹脂(A)を製造してもよい。

多価金属化合物は、カルボキシ基を有するビニル系単量体成分(c)に対するモル比が0.1～1となる量を使用して反応させるのが好ましい。単量体成分(c)に対する多価金属化合物のモル比が0.1よりも少なくなると、(c)成分との反応が不十分となりトナーの耐オフセット性の改善効果が発現しないことがある。また、反応温度は、一般に100～200℃が好ましい。

本発明において、樹脂(B)のグリシジル基又はβ-メチルグリシジル基を有するビニル系単量体成分(d)となる単量体としては、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸β-

メチルグリシジル、アリルグリシジルエーテル等が挙げられる。

また、上記グリシジル基又は $\beta$ -メチルグリシジル基を有するビニル系単量体成分(d)の共重合成分であるその他のビニル系単量体成分(e)となる単量体としては、前記樹脂(A)に用いるスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、その他酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニル、エチレン、プロピレン等が挙げられる。これ等の中でも、スチレン系単量体もしくはスチレン系単量体と(メタ)アクリル酸エステル系単量体との両方を使用するのが好ましい。

樹脂(B)において、グリシジル基又は $\beta$ -メチルグリシジル基を有するビニル系単量体成分(d)とその他のビニル系単量体成分(e)とからなる共重合体は、溶液重合、懸濁重合、乳化重合及び塊状重合など従来公知の一段階の重合方法又は二段階の重合方法により製造することができる。この場合、前記単量体成分(c)に対する単量

体成分(d)のモル比が0.1～10となるように共重合するのが好ましい。単量体成分(c)に対する単量体成分(d)のモル比が0.1よりも少なくなると、樹脂(A)との反応が不十分で、トナーの耐オフセット性の改善効果が発現しないことがある。一方、単量体成分(c)に対する単量体成分(d)のモル比が10よりも多くなると、樹脂(A)との反応が進みすぎてトナーの定着性が悪くなることがある。

なお、前記樹脂(A)の重量平均分子量は50,000～500,000の範囲が好ましく、樹脂(B)の重量平均分子量は10,000～500,000の範囲が好ましい。また、樹脂(A)及び樹脂(B)のガラス転移点はいずれも40℃以上とするのが好ましい。

本発明においては、上記樹脂(A)と樹脂(B)とを混合又は混練することにより、トナー用樹脂組成物とする。樹脂(A)と樹脂(B)との配合比は、残存カルボキシル基の量、グリシジル基又は $\beta$ -メチルグリシジル基の量によって変わるが、一般に樹脂(A)100重量部に対し樹脂(B)

が1～50重量部の範囲が好ましい。樹脂(B)が1重量部よりも少ないと樹脂(A)との反応が不十分で、トナーの耐オフセット性の改善効果が発現しないことがある。一方、樹脂(B)が50重量部よりも多くなるとトナーの定着性が悪化し、また樹脂(A)の特徴が損なわれることがある。

また、トナー用組成物のガラス転移点が40℃以上となるようにするのが好ましい。組成物のガラス転移点が40℃よりも低い場合は、トナーの保存性や流動性が悪化することがある。

樹脂(A)と樹脂(B)とを混合又は混練するには、樹脂(A)と樹脂(B)とを微粉砕しこれをリボンブレンダー、ヘンセルミキサー等で混合するか、或いは樹脂(A)と樹脂(B)とをロールミル、ニーダー、押出機等を用いて、例えば100～200℃の温度で熔融混練し、冷却して微粉砕するか、或いは樹脂(A)と樹脂(B)とを有機溶剤に溶解して混合した後、溶剤を留去して微粉砕してもよい。かくして、本発明のトナー用樹脂組成物が製造される。

なお、本発明のトナー用樹脂組成物には、本発明の目的を達成し得る範囲内で、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリアミド樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル樹脂、スチレン-ブタジエン共重合樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂等の樹脂その他の添加剤が混合されていてもよい。

本発明のトナー用樹脂組成物を用いて、トナーを製造するには、上記樹脂(A)と樹脂(B)との微粉砕物に、カーボンブラック等の着色剤その他必要に応じて従来公知のトナー添加剤をリボンブレンダー、ヘンセルミキサー等で混合するか、或いは樹脂(A)と樹脂(B)とに、カーボンブラック等の着色剤その他必要に応じて従来公知のトナー添加剤を混合し、これをロールミル、ニーダー、押出機等を用いて、例えば100～200℃の温度で熔融混練し、冷却して微粉砕する。かくして、本発明のトナーが製造される。  
(作用)

本発明のトナー用樹脂組成物及びトナーは、



構成成分として、スチレン系単量体(a)と(メタ)アクリル酸エステル系単量体成分(b)とカルボキシル基を有するビニル系単量体成分(c)とからなり単量体成分(c)の含有率が1~20重量%の共重合体に、上記単量体成分(c)に対するモル比が0.1~1の多価金属化合物を反応(金属イオン架橋)させて得られる残存カルボキシル基を有する樹脂(A)を含有するので、前記従来のトナーと同様に良好な耐オフセット性、定着性及び耐ブロッキング性を有する。

さらに、構成成分として、グリシジル基又はβ-メチルグリシジル基を有するビニル系単量体成分(d)とその他のビニル系単量体成分(e)とからなり前記単量体成分(c)に対する単量体成分(d)のモル比が0.1~10の共重合体からなる樹脂(B)を含有し、しかも組成物のガラス転移点が40℃以上となされており、この樹脂(B)のグリシジル基又はβ-メチルグリシジル基は、上記樹脂(A)の残存カルボキシル基と加熱時に良好に反応(架橋反応)する。それゆえ、トナーの製造

過程及びトナーの使用過程で樹脂(A)と樹脂(B)との(架橋)反応が進行して樹脂組成物の分子量が増大するためと推察されるが、前記従来のトナーに比べ耐オフセット性が改善される。

#### (実施例)

以下、本発明の実施例及び比較例を示す。

#### 樹脂(A)の製造例1

スチレン成分70重量%とメタクリル酸ブチル成分25重量%と琥珀酸モノメタクリロイルオキシエチルエステル成分5重量%とからなる共重合体100重量部と酢酸カルシウム0.8重量部とをトルエン還流下で2時間攪拌反応させた後、トルエンを留去し、重量平均分子量210,000、ガラス転移点68℃の残存カルボキシル基を有する樹脂(A)-1を製造した。上記琥珀酸モノメタクリロイルオキシエチルエステル成分に対する酢酸カルシウムのモル比は0.24である。

なお、重量平均分子量はゲル透過クロマトグラフィー(GPC)により測定した。また、ガラス転移点は差動走査熱量計(DSC)により測定した

#### 樹脂(A)の製造例2

スチレン成分70重量%とメタクリル酸メチル成分15重量%とアクリル酸ブチル成分10重量%と琥珀酸モノメタクリロイルオキシエチルエステル成分5重量%とからなる共重合体100重量部と酢酸カルシウム0.7重量部とを、製造例1と同様にして反応させ、重量平均分子量156,000、ガラス転移点65℃の残存カルボキシル基を有する樹脂(A)-2を製造した。

#### 樹脂(A)の製造例3

スチレン成分80重量%とメタクリル酸メチル成分5重量%とアクリル酸ブチル成分10重量%とメタクリル酸成分5重量%とからなる共重合体100重量部と酸化マグネシウム0.5重量部とを、製造例1と同様にして反応させ、重量平均分子量150,000、ガラス転移点65℃の残存カルボキシル基を有する樹脂(A)-3を製造した。

#### 樹脂(A')の製造例

スチレン成分75.5重量%とメタクリル酸メチ

ル成分8重量%とアクリル酸ブチル成分16重量%とアクリル酸成分0.5重量%とからなる共重合体100重量部と酸化亜鉛0.7重量部とを、製造例1と同様にして反応させ、重量平均分子量150,000、ガラス転移点64℃の残存カルボキシル基を有する樹脂(A')を製造した。

#### 樹脂(B)の製造例1

メタクリル酸グリシジルとスチレンとアクリル酸ブチルとをトルエン還流下に重合開始剤ベンゾイルパーオキシドの存在下で2.5時間重合反応させた後、トルエンを留去し、メタクリル酸グリシジル成分55重量%とスチレン成分35重量%とアクリル酸ブチル成分10重量%とからなる共重合体で、重量平均分子量49,000、ガラス転移点48℃のグリシジル基を有する樹脂(B)-1を製造した。

#### 樹脂(B)の製造例2

アクリル酸グリシジルとスチレンとメタクリル酸ブチルとを、製造例1と同様にして重合反応させ、アクリル酸グリシジル成分20重量%と

スチレン成分70重量%とメタクリル酸ブチル成分10重量%とからなる共重合体で、重量平均分子量25,000、ガラス転移点61℃のグリシジル基を有する樹脂(B)-2を製造した。

#### 樹脂(B)の製造例3

メタクリル酸グリシジルとスチレンとアクリル酸ブチルとを、製造例1と同様にして重合反応させ、メタクリル酸グリシジル成分45重量%とスチレン成分45重量%とアクリル酸ブチル成分10重量%とからなる共重合体で、重量平均分子量40,000、ガラス転移点51℃のグリシジル基を有する樹脂(B)-3を製造した。

#### 樹脂(B)の製造例4

メタクリル酸グリシジルとスチレンとを、製造例1と同様にして重合反応させ、メタクリル酸グリシジル成分70重量%とスチレン成分30重量%とからなる共重合体で、重量平均分子量80,000、ガラス転移点51℃のグリシジル基を有する樹脂(B)-4を製造した。

#### 実施例1

図は160～240℃で広い温度範囲で良好な定着が可能であった。

さらに、定着用の加熱ローラーの設定温度を170℃に設定して得られた画像について、定着性を測定した。この定着性は、画像を堅牢度試験機で擦り、これをマクベス濃度計で画像の残存率で示した。その結果、定着性は94%で良好であった。また、トナー粒子の荷電状態は安定であり、得られた画像はかぶりが一切なく鮮明であった。

以上の結果をまとめて第1表に示す。なお、表の樹脂組成において、多価金属イオン(多価金属化合物)は、樹脂(A)を構成する共重合体100重量部に対する多価金属化合物の配合部数で示している。

#### 実施例2

樹脂(A)-2、100重量部と樹脂(B)-2、40重量部とを用いたこと以外は、実施例1と同様に行った。その結果を第1表にまとめて示す。

#### 実施例3

樹脂(A)-1、100重量部と樹脂(B)-1、20重量部とカーボンブラック(ダイヤブラックSH:三菱化成社製)5重量部とを170℃で10分間ロール混練し、冷却後粗粉碎し、さらにジェットミルで微粉碎して平均粒度が11 $\mu$ mのトナーを製造した。このトナーのガラス転移点は58℃であった。また、このトナーにおいて、琥珀酸モノメタクリロイルオキシエチルエステル成分に対するメタクリル酸グリシジル成分のモル比は3.6である。

このトナー10gを100 $\mu$ lビーカーに取り、60℃の恒温槽中に24時間放置し、粒子の合着の有無によって耐ブロッキング性を評価した。その結果、耐ブロッキング性は良好であった。

このトナーを用いた微粉末現像剤を、電子写真複写機(U-Bix 2500:コニカ社製)の改造機に装着して定着温度範囲を測定した。この定着温度範囲は、定着用の加熱ローラーの設定温度を変えて、オフセットを起こさずに良好に定着する設定温度で示した。その結果、定着温度範囲

樹脂(A)-3、100重量部と樹脂(B)-3、20重量部とを用いたこと以外は、実施例1と同様に行った。その結果を第1表にまとめて示す。

#### 比較例1

樹脂(A')、100重量部と樹脂(B)-2、35重量部とを用いたこと以外は、実施例1と同様に行った。その結果を第1表にまとめて示す。

#### 比較例2

樹脂(A)-1、100重量部と樹脂(B)-3、70重量部とを用いたこと以外は、実施例1と同様に行った。その結果を第1表にまとめて示す。

#### 比較例3

樹脂(A)-1、100重量部のみを用いたこと以外は、実施例1と同様に行った。その結果を第1表にまとめて示す。

(以下余白)

第1表

		実施例 1		実施例 2		実施例 3		比較例 1		比較例 2		比較例 3	
配	樹脂の種類 樹脂の配合量 (重量部)	(A)-1 100	(B)-1 20	(A)-2 100	(B)-2 40	(A)-3 100	(B)-3 20	(A') 100	(B)-2 35	(A)-1 100	(B)-4 70	(A)-1 100	— —
樹脂 の 組 成 ( 重 量 %)	スチレン	70	35	70	70	80	45	75.5	70	70	30	70	—
	メタクリル酸メチル	—	—	15	—	5	—	8	—	—	—	—	—
	アクリル酸ブチル	—	10	10	—	10	10	16	—	—	—	—	—
	メタクリル酸ブチル	25	—	—	10	—	—	—	50	25	—	25	—
	アクリル酸	—	—	—	—	—	—	0.5	—	—	—	—	—
	メタクリル酸	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—
	アクリル酸グリシジル	—	—	—	20	—	—	—	20	—	—	—	—
	メタクリル酸グリシジル	—	55	—	—	—	45	—	—	—	70	—	—
	琥珀酸モノメタクリロイルオキシエチル	5	—	5	—	—	—	—	—	5	—	5	—
	Mg <sup>2+</sup> (酸化マグネシウム)	—	—	—	—	0.5	—	—	—	—	—	—	—
	Ca <sup>2+</sup> (酢酸カルシウム)	0.8	—	0.7	—	—	—	—	—	0.4	—	0.4	—
	Zn <sup>2+</sup> (酸化亜鉛)	—	—	—	—	—	—	0.7	—	—	—	—	—
物 性	樹脂のガラス転移点 (°C)	68	48	65	61	65	51	64	61	68	51	68	—
	樹脂の重量平均分子量 (×10 <sup>4</sup> )	21	4.9	15.6	2.5	15	4	15	6.3	21	8	21	—
	多価金属化合物/単量体成分(c)のモル比	0.24		0.19		0.21		1.25		0.12		0.24	
	単量体成分(d)/単量体成分(c)のモル比	3.6		2.7		1.1		1.25		15.4		—	
性 能	組成物のガラス転移点 (°C)	58		62		64		64		63		68	
	耐ブロッキング性	良好		良好		良好		良好		良好		良好	
	定着温度範囲 (°C)	160~240		160~230		160~240		170~220		190~240		170~220	
性 能	定着性 (%)	94		97		94		93		75		93	

## (発明の効果)

上述の通り、本発明のトナー用樹脂組成物及びトナーは、残存カルボキシル基を有する特定の樹脂(A)とグリシジル基又はβ-メチルグリシジル基を有する特定の樹脂(B)とを含有しており、それにより広い定着温度範囲での耐オフセット性に優れ、しかも良好な定着性及び耐ブロッキング性を有する。また、トナー粒子の荷電状態は安定であり、得られた画像はかぶりが一切なく鮮明である。

したがって、本発明のトナー用樹脂組成物及びトナーは、低速から高速に亘る加熱ローラ一定着方式の電子写真複写機に好適に使用され得る。

特許出願人

積水化学工業株式会社

代表者 廣田 馨

THIS PAGE BLANK (USPTO)